

알칼라인 오존수를 이용한 입자제거에 관한 연구

이승호, 김태곤, 이재환, 박진구, *배소익, *이건호, *김인정
한양대학교, 실트론*

The Study of Particle Removal Efficiency (PRE) with Alkaline Ozonized Water

Seung-Ho Lee, Tae-Gon Kim, Jae-Hwan Lee, Jin-Goo Park

*So-Ik Bae, *Gun-Ho Lee and *In-Jung Kim

Department of Metallurgy and Materials Engineering, Hanyang University, Ansan 426-791, Korea

*Advanced Technology Team, R&D Center, Siltron, 283 Imsoo-Dong, Gumi 730-724, Korea

Abstract : Ozonized DI water was supplied to make alkaline cleaning solutions to replace SCI chemicals in a bath with and without recirculation. With recirculation, low dissolved ozone and low pH cause lower particle removal efficiency (PRE) of 75%. However, direct supply of ozonized water with NH_4OH to a bath without recirculation resulted in higher PRE over 93 %.

Key Words : Ozone, Ozone supply methods, Alkaline solution, Particle removal

1. 서 론

반도체 세정에서 RCA 습식 세정 방법은 높은 세정 효율 및 처리량을 바탕으로 30 여 년 동안 사용되어 오고 있다 [1]. 하지만 탁월한 RCA 습식 세정 방법의 성능에도 불구하고, 과다한 화학액의 소비 및 다단계 공정으로 인한 장비의 거대화 등으로 인한 문제 뿐 아니라, 새로이 최근에는 환경오염 등에 관한 문제가 이슈화되고 있다. 이에 따른 해결책으로써 RCA 세정의 핵심 화학액인 과산화수소를 오존수로 대체하기 위한 노력이 이루어지고 있다. 오존수는 과산화수소보다 높은 산화력을 가지며 수용액 상에서 쉽게 분해되며 분해시 잔류물을 남기지 않는 특징을 가지고 있다 [2-3]. 이러한 장점 때문에 오존가스, 오존 증기, 오존 / UV, 오존수 고압 분사 등의 다양한 방법으로 오존 자체의 응용을 위한 시도들이 이루어지고 있다 [4-7]. 그러나 오존수를 반도체 습식 세정에서 파티클 제거에 응용하기 위해서 가장 중요한 요소인 오존수 농도 및 pH의 적정량을 유지가 화학적으로 매우 어렵기 때문에 널리 사용되지 못하고 있다. 이에 본 연구에서 오존수 공급 및 알칼라인 용액 공급 방식을 개량함으로써, 고농도의 오존수와 높은 pH 를 동시에 얻기 위한 실험 장치에 대한 연구를 했으며, 파티클 제거 효율을 비교 평가 했다.

2. 실험

본 실험은 클래스 10과 100의 환경에서 진행되었으며, 오존은 코로나 방전 법을 이용한 오존 발생기 (AX8403, MKS, USA) 에 의해 제조되었고, UV를 이용한 오존 농도 센서 (dFFOZ; In-USA, USA) 에 의해 검출 하였다. 산소 및 첨가 가스는 MFC에 의해서 정밀하게 제어 하였으며, 기포 없는 오존수를 만들기 위해 오존 콘택터 (pHser II, Entegris, USA) 를 사용하였다. 세정 평가를 위해 실리콘 파티클 (0.5 μm Spherical Silica, Duke, USA) 이 에어로졸 스프레이 방법으로 오염 시켰고, 슬러리 파티클 세정 평

가를 위해 실리콘 웨이퍼 (200mm p-type(100), Siltron, Korea)를 기계/화학적 연마 (CMP) 하였다. 파티클 카운터 (Surfscan 5500, KLA-Tencor, USA) 로 파티클 개수를 측정 하였고, 표면 거칠기는 Atomic Force Microscope (AFM, XE-100, PSIA, Korea) 으로 표면 평가하였다. 공급 방식이 다른 두 개의 오존 세정 시스템이 본 실험에서 비교 평가 되었다. 시스템 #1은 그림 1 (a)과 같이 오존을 발생하는 오존 발생부와 오존수를 순환함으로써 고농화 한 후 암모니아수를 혼합하여 세정하는 순환 및 세정부로 구분된다. 시스템 #2는 그림 1 (b)에서 보이는 바와 같이 오존수 제조부와 세정부가 분리된 세 개의 부분으로 나누어 있다.

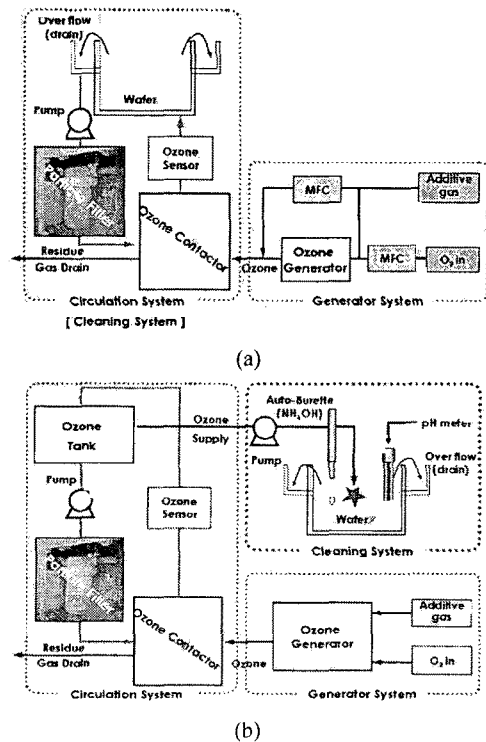


그림 1. (a) 오존수 순환 방식 (시스템 #1)
(b) 오존수 암모니아수 in-situ 방식(시스템 #2)

오존 발생부 및 순환부의 역할은 시스템 #2와 같은 역할을 하며, 독립된 오존 세정조는 제조된 고농도의 오존수를 직접 세정부에 암모니아와 동시에 in-situ 방식으로 공급하여, 암모니아에 의해서 분해 되는 오존수의 양을 최소화 하는 한편, 산성의 오존수에 의해서 낮아지는 pH를 최대한 억제할 수 있다. 이에 따라서 파티클 제거의 중요 메커니즘인 산화막 형성으로 인한 표면 친수화와 표면을 적절하게 에칭하고 재흡착을 방지하기 위한 높은 pH를 동시에 만족함으로써 효과적인 파티클 제거를 할 수 있도록 하였다.

3. 결과 및 검토

오존수를 35 ppm 으로 고용화 한 후 암모니아수를 혼합한 시스템 #1의 알칼라인 오존수는 pH 영역에 따라 오존수 및 암모니아의 분해 속도가 매우 크다 [8-10]. 따라서 시스템 #1에서 암모니아수 혼합 직후 오존 농도는 3 ppm, pH 10.5 의 조건이 얻어졌으며, 그림 2에서와 같이 0.5 um 실리카 파티클의 경우 78 %, 슬러리 파티클의 경우에는 약 73 %의 세정 효율을 보였다. 반면에 고농도의 오존수가 독립된 세정조에 in-situ 방법으로 공급된 시스템 #2의 경우에는, 오존 농도의 변화가 거의 없었으며, pH 12 이상으로 유지할 수 있었다. 그 결과 세정효율은 0.5 um 실리카 파티클의 경우 95 %의 세정 효율을 보였으며, 슬러리 파티클의 경우에도 93 %의 세정 효율을 보임으로써, 기존의 오존수 순환 방식의 시스템에서보다 20% 가량 향상된 세정 효율을 얻을 수 있었으며, 또한 SC 1 세정 방법을 통한 세정 효율과 매우 근접한 값을 얻었다.

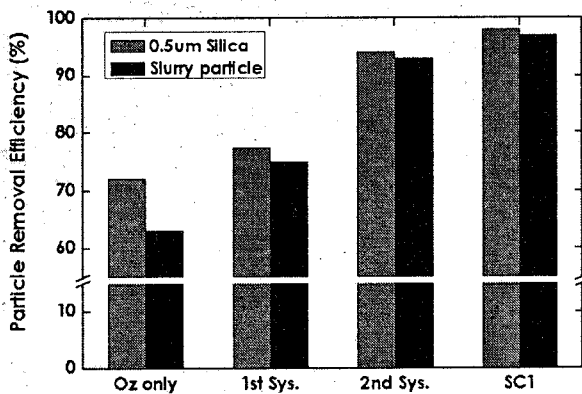


그림 2. 0.5um 실리카 파티클 및 슬러리 파티클 제거 효율

세정 후 표면 거칠기의 변화 측정을 위해, 국부적인 오존수 세정 실험을 하였다. 그림 3 과 같이 고농도의 오존수를 웨이퍼의 중심부에만 처리하였다. 그 결과 암모니아수가 주로 분포하는 웨이퍼 외곽 부위는 암모니아에 의한 심각한 식각 현상을 확인할 수 있었으나, 고농도의 오존수가 공급된 중심부는 파티클이 효과적으로 제거되었을 뿐 아니라, 세정 전의 거칠기와 같은 값을 가짐을 확인할 수 있었다.

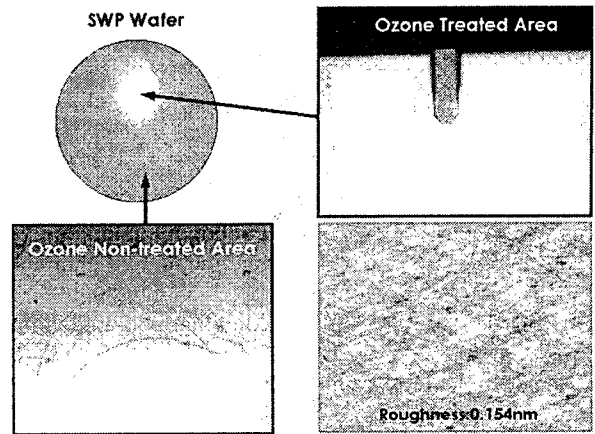


그림 3. 알칼라인 오존수 국부 세정 후, AFM 이미지

4. 결론

본 연구에 사용된 세정장치는 알칼라인 오존 세정액에서 파티클 제거를 위한 가장 중요한 요소인 pH와 오존 농도를 효과적으로 조절할 수 있었다. 이로 인해, 나노 실리카 파티클 및 슬러리 파티클의 제거 시험에서, 시스템 #2는 각각 93 % / 95 %의 세정 효율을 가짐으로써, 기존의 오존수 세정 방식인 시스템 #1 보다 20% 가량 높은 효율을 얻을 수 있었다. 이는 웨이퍼 표면을 산화시키기에 충분한 양의 오존 농도를 유지함은 물론, 산화막 에칭을 통한 파티클 제거 및 재흡착 방지를 위한 높은 pH 구현에 기인한다고 할 수 있다.

참고 문헌

- [1] T. Hattori, T. Osaka, A. Okamoto, K. Saga and H. Kuniyasu: Journal of the Electrochemical Society 149-9 (1998), p. 3278-3284
- [2] M. Paunovic and M. Schlesinger: Fundamentals of Electrochemical Deposition (Wiley-Interscience, 1998)
- [3] J. G. Park: Japanese Journal of Applied Physics 36-9 (1997), p. 5416-5420
- [4] Kern, W.: Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology - Science, Technology and Applications (William Andrew Publishing, 1993)
- [5] Hattori, T.: Solid State Technology 42 (1999), p. 73-80
- [6] Masten, S. J. and Hoigne, J.: Ozone-Science & Engineering 14 (1992), p. 197-214
- [7] Y. B. Kim, H. S. Cho and J. G. Kim: IEEE 17-3 (2004), p.261-266
- [8] W. Strecker, and H. Thienemann: Ber. Deutsch. Chemistry, Gesellschaft 53 (1920)
- [9] S. Papko: Journal of Applied Chemical, USSR 30 (1957)
- [10] D. Huibers, R. McNabney and A. Halfon Federal: Water Pollution Control Administration Report (1969)